

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-208591

(43)公開日 平成9年(1997)8月12日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 7/21			C 0 7 F 7/21	
C 0 8 K 5/54			C 0 8 K 5/54	
C 0 8 L 83/04	LRU		C 0 8 L 83/04	LRU

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 12 頁)

(21)出願番号	特願平9-28492	(71)出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESSELLS CHAFT ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル クーゼン (番地なし)
(22)出願日	平成9年(1997)1月28日	(72)発明者	イエルクーデイトリヒ・イエンチュ ドイツ45468ミュルハイム・ハクドルン20
(31)優先権主張番号	1 9 6 0 3 2 4 1 . 5	(72)発明者	ミヒヤエル・マガー ドイツ51375レーフエルクーゼン・グルネ パルトシュトラッセ12
(32)優先日	1996年1月30日	(74)代理人	弁理士 小田島 平吉
(33)優先権主張国	ドイツ (D E)		

最終頁に続く

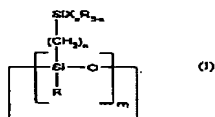
(54)【発明の名称】 多官能の環状オルガノシロキサン類、それらの製造方法およびそれらの使用

(57)【要約】 (修正有)

ノシロキサン類、その製造方法および使用。

【課題】 新規な多官能の環状オルガノシロキサン類、  
その製造方法および使用を提供する。

【解決手段】 一般式 (I)



[m = 3 - 6、N = 2 - 6、R = C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>アルキルまたは  
C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub>アリール、各nと各Rは相互に同じか或は  
異なり、

A) X = ハロゲンで a = 1 - 3、或は X = OR' または  
OHで a = 1 - 2、R' が C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>-アルキルである  
か、或は

B) X = [(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SiY<sub>b</sub>R<sub>3-b</sub>], a = 1 - 3 および b = 1 -  
3、Y = ハロゲン、OR' または OH、R' が A と同様  
であるか、或は

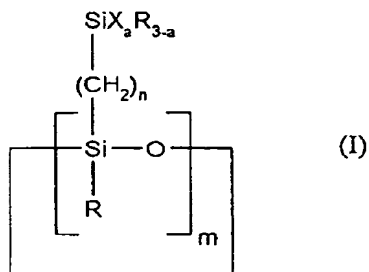
C) X = [(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SiR<sub>3-b</sub>[(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SiY<sub>c</sub>R<sub>3-c</sub>]]<sub>b</sub>, c = 1 -  
3、a、b、Y、R' が B と同様である] の環状オルガ

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)

【化1】



【式中、 $m=3-6$ 、 $n=2-10$ 、 $R=\text{C}_1-\text{C}_8$ アルキルまたは $\text{C}_6-\text{C}_{14}$ アリール、ここで、各nおよび各Rは分子内で他の各nまたはRと同じか或は異なってもよく、そして残りの残基が下記の意味を有する：

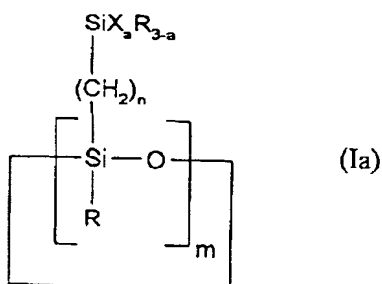
A)  $X=\text{ハロゲン}$ で $a=1-3$ であるか、或は $X=\text{O}$ 、 $R'$ または $\text{OH}$ で $a=1-2$ であり、そして $R'$ が $\text{C}_1-\text{C}_8$ アルキルの意味を有するか、或は

B)  $X=[(\text{CH}_2)_n\text{SiY}_b\text{R}_{3-b}]_a$ 、 $a=1-3$ および $b=1-3$ 、そして $Y=\text{ハロゲン}$ 、 $\text{OR}'$ または $\text{OH}$ であり、そして $R'$ が $\text{C}_1-\text{C}_8$ アルキルの意味を有するか、或は

C)  $X=[(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_{3-b}[(\text{CH}_2)_n\text{SiY}_c\text{R}_{3-c}]_b]_a$ 、 $a=1-3$ および $b=1-3$ および $c=1-3$ 、そして $Y=\text{ハロゲン}$ 、 $\text{OR}'$ または $\text{OH}$ であり、そして $R'$ が $\text{C}_1-\text{C}_8$ アルキルの意味を有する】で表される多官能の環状オルガノシロキサン類。

【請求項2】 式(1a)

【化2】



【式中、 $m=3-6$ 、 $n=2-10$ 、 $R=\text{C}_1-\text{C}_8$ アルキルまたは $\text{C}_6-\text{C}_{14}$ アリール、ここで、個々の各a、nおよびRは分子内で他の個々の各a、nおよびRと同じか或は異なってもよく、そして残りの残基が下記の意味を有する：

A)  $X=\text{ハロゲン}$ または $\text{OR}'$ であり、そして $R'$ が $\text{C}_1-\text{C}_8$ アルキルの意味を有するか、或は

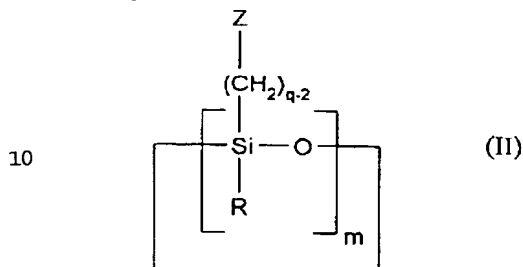
B)  $X=[(\text{CH}_2)_n\text{SiY}_b\text{R}_{3-b}]_a$ で $b=1-3$ 、 $Y=\text{ハロゲン}$ または $\text{OR}'$ であり、ここで、 $R'=\text{C}_1-\text{C}_8$ アルキルであるか、或は

C)  $X=[(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_{3-b}[(\text{CH}_2)_n\text{SiY}_c\text{R}_{3-c}]_b]_a$ で $b=1-3$

2

3、 $Y=\text{ハロゲン}$ または $\text{OR}'$ であり、ここで、 $R'=\text{C}_1-\text{C}_8$ アルキルである】で表される多官能の環状オルガノシロキサン類を製造する方法であって、式(1)

【化3】



【式中、 $m=3-6$ 、 $R=\text{C}_1-\text{C}_8$ アルキルまたは $\text{C}_6-\text{C}_{14}$ アリール、ここで、個々の各Rは分子内で他の個々の各Rと同じか或は異なってもよく、そして残りの残基が下記の意味を有する：

A)  $Z=\text{C}_2\text{H}_5$ で $q=2-10$ であるか、或は

B)  $Z=\text{SiR}_{3-e}(\text{C}_6\text{H}_5)_{e-1}$ で $e=1-3$ および $n=2-10$ 、ここで、個々の各eは分子内で他の個々の各eと同じか或は異なってもよく、そして $q=4-12$ であるか、或は

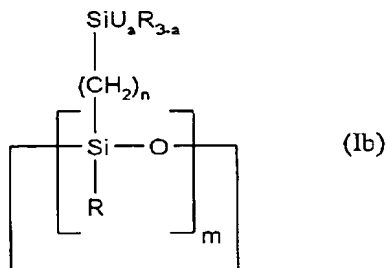
C)  $Z=\text{SiR}_{3-e}[(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_{3-e}(\text{C}_6\text{H}_5)_{e-1}]_e$ で $e=1-3$ 、ここで、個々の各eは分子内で他の個々の各eと同じか或は異なってもよく、 $q=4-12$ 、および $n=2-10$ ある】で表される環状オルガノシロキサン類と式(111)

HSiT<sub>f</sub>R<sub>3-f</sub> (111)

【式中、 $f=1-3$ 、 $T=\text{ハロゲン}$ または $\text{OR}'$ 、そして $R'=\text{C}_1-\text{C}_8$ アルキルまたは $\text{C}_6-\text{C}_{14}$ アリール、ここで、個々の各 $R'$ は他の個々の各 $R'$ と同じか或は異なってもよい】で表されるヒドリドシラン類を不均一触媒の存在下で反応させることによる方法。

【請求項3】 式(1b)

【化4】



【式中、 $m=3-6$ 、 $a=1-3$ 、 $n=2-10$ 、 $R=\text{C}_1-\text{C}_8$ アルキルまたは $\text{C}_6-\text{C}_{14}$ アリール、ここで、個々の各a、nおよびRは分子内で他の個々の各a、nおよびRと同じか或は異なってもよく、そして残りの残基が下記の意味を有する：

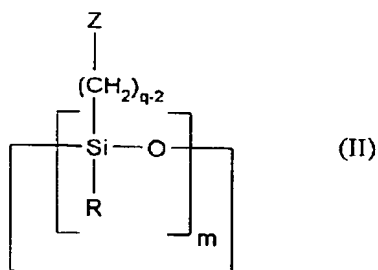
A)  $U = OR'$  または  $OH$  で  $R' = C_1 - C_8$  アルキルであるか、或は

B)  $U = [(CH_3)_n SiY_n R_{3-n}]_g$  で  $g = 1 - 3$ 、そして  $Y = OR'$  または  $OH$  で  $R' = C_1 - C_8$  アルキルであるか、或は

C)  $U = [(CH_3)_n SiR_{3-n} \cdot [(CH_3)_h SiY_h R_{3-h}]_h]_g$  で  $h = 1 - 3$ 、 $g = 1 - 3$

$Y = OR'$  または  $OH$  で  $R' = C_1 - C_8$  アルキルである] で表される多官能の環状オルガノシロキサン類を製造する方法であって、式(11)

【化5】



[式中、 $m = 3 - 6$ 、 $R = C_1 - C_8$  アルキルまたは  $C_6 - C_{10}$  アリール、ここで、個々の各  $R$  は分子内で他の個々の各  $R$  と同じか或は異なってもよく、そして残りの残基が下記の意味を有する：

A)  $Z = C_2H_5$  で  $q = 2 - 10$  であるか、或は

B)  $Z = SiR_{3-b} (C_6H_{5-n-1})_b$  で  $b = 1 - 3$ 、ここで、個々の各  $b$  は分子内で他の個々の各  $b$  と同じか或は異なってもよく、 $q = 4 - 12$  および  $n = 2 - 10$  であるか、或は

C)  $Z = SiR_{3-b} [(CH_3)_n SiR_{3-n} (C_6H_{5-n-1})_n]_h$  で  $b = 1 - 3$ 、ここで、個々の各  $b$  は分子内で他の個々の各  $b$  と同じか或は異なってもよく、 $q = 4 - 12$ 、および  $n = 2 - 10$  である] で表される環状オルガノシロキサン類と式(11)

$HSiTR_{3-f}$  (III)

[式中、 $f = 1 - 3$ 、 $T = \text{ハロゲン}$ ] で表されるヒドロシラン類を不均一触媒の存在下で反応させた後、水を用いて加水分解を受けさせるか或はアルコールを用いてアルコール分解を受けさせる方法。

【請求項4】 オルガノポリシロキサン組成物を縮合で架橋させる方法であって、請求項1の環状オルガノシロキサンを架橋剤として用いて上記オルガノポリシロキサン組成物を架橋させることを含む方法。

【請求項5】 式(1)で表される多官能の環状オルガノシロキサンであって、上記オルガノシロキサンがシクロ- $\{SiO(CH_3)[(CH_3)_2Si(OEt)(CH_3)]\}_4$ 、シクロ- $\{SiO(CH_3)[(CH_3)_2Si(OH)(CH_3)]_2\}$ 、またはシクロ- $\{OSi(CH_3)[(CH_3)_2Si(OMe)(CH_3)]_2\}$ 、である多官能の環状オルガノシロキサン。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は新規な多官能の環状オルガノシロキサン類、それらの製造方法およびそれらの使用に関する。

【0002】ドイツ特許出願公開第4022661号から習得可能なように、線状の多官能シラン類およびシロキサン類は、縮合で架橋するオルガノポリシロキサン組成物、例えば室温において水分の存在下で硬化してエラストマーを生じる1成分および2成分シリコンペーストなどにおける架橋剤として用いられる。このような化合物はまた表面被覆用組成物の製造およびそれらの改質でも用いられる。

【0003】米国特許第5359109号には、とりわけコンクリートの表面被覆で用いられそして金属表面用塗料のラッカー添加剤として用いられる環状シロキサン類が記述されている。しかしながら、このようなシロキサン類が有する加水分解性基は1分子当たり1個のみであり、従ってこれらは網状組織形成剤として用いるには適切でない。

【0004】トリアルコキシ官能のシクロシラン類は国際特許WO 94/06807から既に公知である。しかしながら、このような化合物が水の存在下で示す貯蔵寿命は限定された度合のみであり、そのアルコキシ基がゆっくりと加水分解および縮合を受けてポリマー状のシロキサンが生じる。文献で知られている方法を用いて、均一触媒の存在下でアルケニルシラン類にトリアルコキシシラン類をヒドロシリル化させる製造では、時として、変換が不完全なことから二次的生成物がかなりの量で生じる。主要生成物の精製を蒸留、晶析または他の通常方法で行うのは不可能なことから、上記二次的生成物は分離可能であるとしても骨の折れる方法を用いることでのみ可能である。更に、均一触媒を用いたヒドロシリル化の場合、しばしば、反応熱の管理が可能であるとしても困難さを伴うと言った欠点を示す。このことは、反応を実験室規模から産業的規模に移そうと試みる時に特に明らかになる。

【0005】このように、例えば、テトラビニルシランと  $HSiCl_3$ 、 $HSiCl_2Me$  または  $HSiClMe_2$  との反応(ここでは、各々、 $Si-C$  結合が4つ生じる)は全部、強い発熱反応である。Macromolecules 1993、26、963-968に記述されているように、バッチサイズが数グラムのみの時でも、還流コンデンサ単独では低沸点のクロロシランを再縮合させるのは不可能なことから、しばしば、冷却浴を用いて反応容器を冷却する必要がある。

【0006】熱が多量に発生することに加えて、更に、反応が始まる時を正確に見積もるのは非常に困難である。全遊離体を極めて徹底的に精製しかつ触媒を新しく反応直前に調製したとしても、時として、追加的に熱を加えなくても反応それ自身が始まる。しかしながら、多くの場合、熱を導入する必要がある。この反応が始まる

と、その予熱された混合物を例えば冷却などで管理下に置くのは益々困難になる。その原因は、恐らくは、遊離体に汚染物（水、HCl）が痕跡量で入っていることと触媒活性が変化することによるものであろう。

【0007】Adv. Organometallic Chem.、1979、17、407-409には、このような挙動が「誘導期間」として記述されており、そしてこの挙動は実際に触媒活性を示す種が上記「誘導期間」中に生成することによるものであると記述されている。

【0008】そのように過程が予測不可能な反応を産業規模で用いるのは望ましくない。発熱反応が一度始まった後に熱を迅速に消散させるのは、いやすくも可能であるとしても、多大な技術的困難さを伴うことでのみ達成可能である。

【0009】均一触媒が有する別の欠点は、この触媒を低濃度で用いた時でもそれが生成物中に残存する点である。高価な貴金属が失われること以外に、触媒が組み込まると、一般に、その結果として生じる生成物に否定的な影響が生じる。

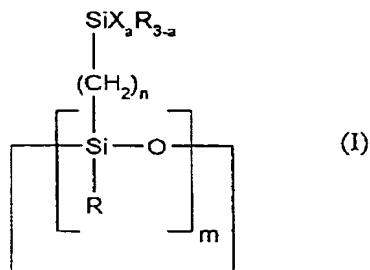
【0010】従って、本発明の目的は、縮合で架橋するオルガノシリロキサン組成物、例えば室温において水分の存在下で硬化してエラストマーを生じる1成分および2成分シリコンペーストなどにおける架橋剤として用いるに適切で、表面被覆用組成物の製造およびそれらの改質で用いるに適切な、貯蔵安定性を示す多官能の環状オルガノシリロキサン類を提供し、そして上述した欠点を示さない方法を提供することであった。

【0011】驚くべきことに、上記要求を満たす多官能の環状オルガノシリロキサン類をここに見出した。

【0012】従って、本発明は、式（I）

【0013】

【化6】



【0014】【式中、 $m = 3-6$ 、好適には $3-4$ 、 $n = 2-10$ 、好適には $2-5$ 、特に好適には $2$ 、 $R = C_1-C_8$ アルキルおよび／または $C_6-C_{14}$ アリール、好適には $C_1-C_2$ アルキル、ここで、個々の各 $n$ および $R$ は分子内で他の個々の各 $n$ および $R$ と同じか或は異なっているてもよく、好適には同じであり、そして残りの残基

が下記の意味を有する：

A)  $X = \text{ハロゲン}$ 、即ち $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ および $F$ 、好適には $Cl$ であり、そして $a = 1-3$ であるか、或は $X = OR'$ または $OH$ で $a = 1-2$ であり、ここで、 $R' = C_1-C_8$ アルキル、好適には $C_1-C_2$ アルキルであるか、或は

B)  $X = [(CH_2)_n SiY_b R_{3-b}]_a$ 、 $a = 1-3$ で $b = 1-3$ 、 $Y = \text{ハロゲン}$ 、 $OR'$ または $OH$ 、好適には $Cl$ 、 $OR'$ 、 $OH$ であり、ここで、 $R' = C_1-C_8$ アルキル、好適には $C_1-C_2$ アルキルであるか、或は

C)  $X = [(CH_2)_n SiR_{3-b} [(CH_2)_n SiY_c R_{3-c}]_b]$ ここで、 $a = 1-3$ 、 $b = 1-3$ および $c = 1-3$ 、 $Y = \text{ハロゲン}$ 、 $OR'$ または $OH$ 、好適には $Cl$ 、 $OR'$ 、 $OH$ であり、ここで、 $R' = C_1-C_8$ アルキル、好適には $C_1-C_2$ アルキルである]で表される多官能の環状オルガノシリロキサン類を提供する。

【0015】式（I）において、 $R$ および $R'$ は、 $C_1-C_8$ アルキルおよび／または $C_6-C_{14}$ アリールを表す。代表的な $C_1-C_8$ アルキル基には、これらに限定するものでないが、メチル、エチル、イソプロピル、 $n$ -プロピル、 $n$ -ヘプチル、 $n$ -オクチル、2-エチルヘキシルが含まれ、メチルおよびエチルが好適であり、そしてメチルが特に好適である。代表的な $C_6-C_{14}$ アリール基には、これらに限定するものでないが、フェニル、トリル、ベンジル、ナフチルが含まれ、フェニルが好適である。このアリール基は置換環であってもよい。置換基には、これらに限定するものでないが、 $Cl$ 、 $Br$ 、アミン、ニトロ基またはスルホナト基が含まれる。

【0016】本発明の好適な態様では、 $n = 2$ 、 $m = 4$ 、 $R = \text{メチル}$ 、そして $X = OH$ または $OR'$ 、ここで、 $R' = \text{メチル}$ またはエチル、そして $a = 1$ である。

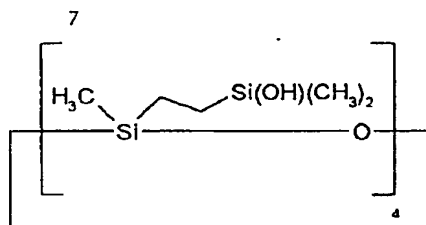
【0017】式（I）で表される所定の環状オルガノシリロキサン内で、各 $R$ 基は他の各基と同じか或は異なっているてもよい。例として、 $m = 4$ で $a = 1$ の場合、4個の $SiX_a R_{3-a}$ 基内に存在する4個の $Si$ 原子各々に2個の $R$ 基が結合しそして4個の $SiR$ 基内に存在する $Si$ 原子各々に1個の $R$ 基が結合することもあるであろう。このような12個の $R$ 基の各々は同じか或は異なっているてもよい。例えば、 $SiX_a R_{3-a}$ 基内に存在する $Si$ 原子に結合している各 $R$ 基は、互いに同じであるが、 $SiR$ 基（これら自身互いに同じであってもよい）内に存在する $Si$ 原子に結合している $R$ 基とは異なっているてもよい。

【0018】式（I）で表される代表的な環状オルガノシリロキサン類は、

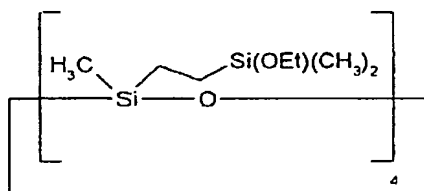
【0019】

【化7】

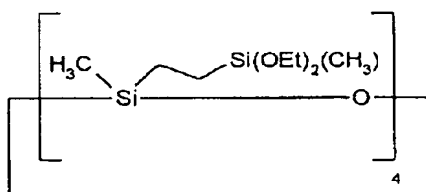
(5)



および/または



および/または

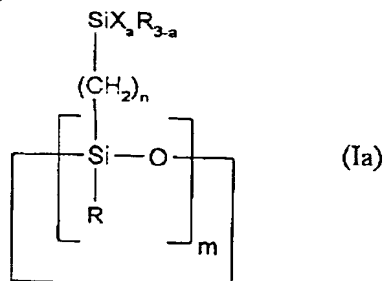


【0020】である。

【0021】また、本発明は、式(1a)

【0022】

【化8】



(1a)

30

【0023】[式中、 $m=3-6$ 、好適には $3-4$ 、 $a=1-3$ 、 $n=2-10$ 、好適には $2-5$ 、特に好適には $2$ 、 $R=C_1-C_6$ アルキルおよび/または $C_6-C_{14}$ アリール、好適には $C_1-C_2$ アルキル、そしてここで、各 $a$ 、 $n$ および $R$ はそれぞれ分子内で他の各 $a$ 、 $n$ および $R$ と同じか或は異なってもよく、好適には同じであり、そして残りの残基が下記の意味を有する：

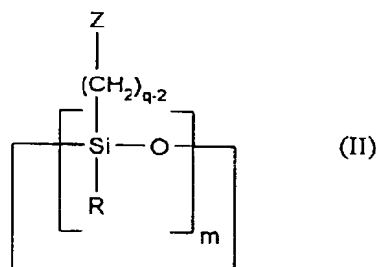
A)  $X=\text{ハロゲン}$ 、即ち $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ および $I$ 、 $O$ 、 $R'$ 、好適には $Cl$ 、 $OR'$ であり、そして $R'$ が $C_1-C_6$ アルキル、好適には $C_1-C_2$ アルキルの意味を有するか、或は

B)  $X=[(CH_2)_nSiY_cR_{3-c}]_b$ で $b=1-3$ 、そして $Y=\text{ハロゲン}$ 、 $OR'$ 、好適には $Cl$ または $OR'$ であり、ここで、 $R'$ はA)で与えたのと同じ意味を有するか、或は

C)  $X=[(CH_2)_nSiR_{3-b}[(CH_2)_nSiY_cR_{3-c}]_b]$ で $b=1-3$ 、 $c=1-3$ 、そして $Y=\text{ハロゲン}$ 、 $OR'$ 、好適には $Cl$ または $OR'$ であり、ここで、 $R'$ はA)で与えた意味を有する]で表される多官能の環状オルガノシロキサン類を製造する方法も提供し、ここでは、式(1)

【0024】

【化9】



(II)

【0025】[式中、 $m=3-6$ 、好適には $3-4$ 、 $R=C_1-C_6$ アルキルおよび/または $C_6-C_{14}$ アリール、好適には $C_1-C_2$ アルキル、ここで、各 $R$ は分子内で互いに同じか或は異なってもよく、好適には同じであり、そして残りの残基が下記の意味を有する：

A)  $Z=C_2H_5$ で $q=2-10$ 、好適には $2-5$ 、特に好適には $2$ であるか、或は

B)  $Z=SiR_{3-e}(C_6H_5)_{e-1}$ で $e=1-3$ 、 $n=2-10$ 、好適には $2-5$ 、特に好適には $2$ であり、そして $q=4-12$ 、好適には $4-6$ であるか、或は

C)  $Z=SiR_{3-e}[(CH_2)_nSiR_{3-e}(C_6H_5)_{e-1}]_e$ で $e=1-3$ 、そして $q=4-12$ 、好適には $4-6$ 、 $n=2-10$

50

0、好適には2-5、特に好適には2である]で表される環状オルガノシロキサン類と式(III)



[式中、 $f=1-3$ 、 $T=\text{ハロゲン}$ または $\text{OR}$ 、そして $R=\text{C}_1-\text{C}_8$ アルキルおよび/または $\text{C}_6-\text{C}_{14}$ アリール、好適には $\text{C}_1-\text{C}_2$ アルキル、ここで、個々の各Rは他の個々の各Rと同じか或は異なっている]で表されるヒドリドシラン類を不均一触媒の存在下で反応させる。

【0026】この方法では、該環状オルガノシロキサンとしてシクロ(テトラ(メチルビニルシロキサン))

[即ち $m=4$ 、 $q=2$ 、 $Z=\text{C}_2\text{H}_5$ および $R=\text{メチル}$ ]を好適に用いそして該ヒドリドシランとして $\text{HSiCl}_3$ 、 $\text{HSiCl}_2\text{Me}$ または $\text{HSiClMe}_2$ を好適に用いる。

【0027】本発明に従う方法では、不均一触媒を用いることから、この触媒の含有量を用いてヒドロシリル化反応の過程そしてまた熱の発生を確実に管理することができる。触媒の量を少なくすると直接的に熱の発生量が少なくなる。このようにして、この方法は産業的大規模で簡単に実施することが可能である。

【0028】更に、本発明に従う触媒を用いると、しばしば、遊離体を予め精製する必要がなくなる。

【0029】本発明に従う方法の産業的实施で用いる不均一触媒のさらなる利点は、ヒドロシリル化を任意に連続的に行うことができることで空間/時間収率がかなり向上し得る点である。

【0030】この支持触媒は、連続および不連続両方の運転において、例えば濾過などで簡単な様式で分離可能である。不連続運転の場合、分離後の触媒を再使用することができる。

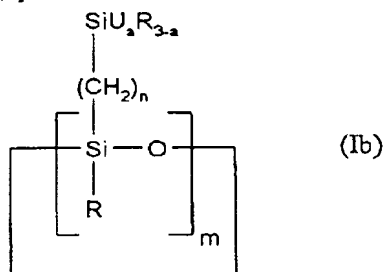
【0031】連続および不連続両方の運転において、触媒残渣を全く含まない生成物が得られる。

【0032】更に、この支持触媒は、従来技術で公知の均一触媒、例えばイソプロパノール中のヘキサクロロ白金酸などとは異なり、特別な手段を用いることなく活性の損失なしに貯蔵可能である。

【0033】また、本発明は、式(Ib)

【0034】

【化10】



【0035】[式中、 $m=3-6$ 、好適には3-4、a

$=1-3$ 、 $n=2-10$ 、好適には2-5、特に好適には2、 $R=\text{C}_1-\text{C}_8$ アルキルおよび/または $\text{C}_6-\text{C}_{14}$ アリール、好適には $\text{C}_1-\text{C}_2$ アルキル、ここで、それぞれa、nおよびRは各々分子内で他の各a、nおよびRと同じか或は異なっている]で表される多官能の環状オルガノシロキサン類を製造する方法も提供し、ここでは、式(II)

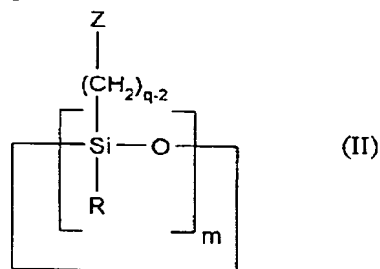
A)  $U=\text{OR}'$  または $\text{OH}$ で $R'=\text{C}_1-\text{C}_8$ アルキル、好適にはメチル、エチルであるか、或は

B)  $U=[(\text{CH}_2)_g\text{SiY}_3\text{R}_{3-g}]$ で $g=1-3$ 、そして $Y=\text{O}$  または $\text{OH}$ 、 $R'=\text{C}_1-\text{C}_8$ アルキル、好適にはメチル、エチルであるか、或は

C)  $U=[(\text{CH}_2)_h\text{SiR}_{3-h}[(\text{CH}_2)_n\text{SiY}_{3-n}\text{R}_n]]$ で $h=1-3$ 、 $g=1-3$ 、そして $Y=\text{OR}'$  または $\text{OH}$ 、 $R'=\text{C}_1-\text{C}_8$ アルキル、好適にはメチル、エチルである]で表される多官能の環状オルガノシロキサン類を製造する方法も提供し、ここでは、式(III)

【0036】

【化11】



【0037】[式中、 $m=3-6$ 、好適には3-4、 $R=\text{C}_1-\text{C}_8$ アルキルおよび/または $\text{C}_6-\text{C}_{14}$ アリール、好適には $\text{C}_1-\text{C}_2$ アルキル、ここで、各Rは分子内で互いに同じか或は異なっている]で表される多官能の環状オルガノシロキサン類を製造する方法も提供し、ここでは、式(III)

A)  $Z=\text{C}_2\text{H}_5$ 、そして $q=2-10$ 、好適には2-5、特に好適には2であるか、或は

B)  $Z=\text{SiR}_{3-b}[(\text{CH}_2)_n\text{SiY}_{3-n}\text{R}_n]$ で $b=1-3$ 、ここで、各bは分子内で他の各bと同じか或は異なっている]で表される多官能の環状オルガノシロキサン類と式(III)

C)  $Z=\text{SiR}_{3-b}[(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_{3-b}[(\text{CH}_2)_n\text{SiY}_{3-n}\text{R}_n]]$ で $b=1-3$ 、ここで、各bは分子内で他の各bと同じか或は異なっている]で表される多官能の環状オルガノシロキサン類と式(III)

$\text{HSiTrR}_{3-f} \quad (\text{III})$

[式中、 $f=1-3$ 、 $T=\text{ハロゲン}$ ]で表されるヒドリドシラン類を不均一触媒の存在下で反応させた後、水を用いて加水分解を受けさせるか或はアルコールを用いてアルコール分解を受けさせる。

【0038】この不均一触媒は、好適には、多様な支持体材料に付着させた白金または白金化合物である。支持体材料の例として、炭素を基とする材料または金属酸化物もしくは酸化物混合物を挙げることができる。この支持体材料は合成材料か或は天然源のものであってもよい、即ちこれらは例えば粘土材料、軽石、カオリン、漂布土、ボーキサイト、ベントナイト、ケイソウ土、アスベストまたはゼオライトなどから成っていてもよい。本発明の好適な態様では、触媒活性成分を炭質支持体、例えば活性炭、カーボンブラック、グラファイトまたはコークスなどに付着させる。これに関連して活性炭が特に好適である。

【0039】この支持触媒は粉末形態で使用可能であることに加えて、例えば球形、円柱形、棒状、中空円柱形または環などの形状形態で使用可能である。

【0040】本発明に従う方法で用いる触媒は、好適には、適切な支持体に付着させた触媒である。この触媒の反応性成分は、これが反応性を示す状態の時、好適には、ハロゲン化白金またはハロゲン化白金を含有する錯体化合物（これは更に例えばオレフィン類、アミン類、ホスフィン類、ニトリル類、一酸化炭素または水などを含んでいてもよい）、例えば $A_2Pt(Hal)$ 。[ここで、Aは例えばH、Li、Na、K、 $NH_4$ 、Rb、Cs、 $NR_4$ などを表し、ここで、 $NR_4$ 中のRは有機残基である $C_6$ から $C_{10}$ アリール、 $C_7$ から $C_{12}$ アラルキルおよび/または $C_1$ から $C_{20}$ アルキル残基であり、そしてHalは、ハロゲン、例えばF、Cl、BrまたはIなどを表す]などである。このようなハロゲン含有白金錯体化合物は本技術分野で公知である。

【0041】本発明の好適な態様では、本発明に従う方法で用いる触媒をインサイチュで生じさせる。この目的で、ハロゲンを含まない適切な白金金属化合物とハロゲン化物を含有する化合物から製造している間に、インサイチュで、ハロゲン化白金またはハロゲン化白金含有錯体化合物を支持体上に生じさせる。ハロゲンを含まない使用可能な白金金属化合物は、例えば白金の硝酸塩、酸化物、水酸化物、アセチルアセトン塩、そして本分野の技術者に知られている他のものである。使用可能なハロゲン化物含有化合物は、元素周期律系(Mendeleev)の主要族1から3および亜族1から8の元素に加えて希土類金属(原子番号58-71)とハロゲンを含有する塩および錯体化合物である。その例は、NaBr、NaCl、 $MgBr_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $NaPF_6$ 、 $MnCl_2$ 、 $CoBr_2$ 、 $CeCl_3$ 、 $SmI_2$ 、 $CuCl_2$ 、 $Na_2ZnCl_4$ 、 $TiCl_4$ である。

【0042】このハロゲン化白金またはハロゲン化白金含有錯体化合物の量は、反応性を示す状態において、この触媒の全重量を基準にした金属白金として計算して好適には0.01から15重量%、特に好適には0.05から10重量%である。

【0043】本発明に従う支持触媒の製造で用いるに適切な挙げることができる溶媒は、例えば水、脂肪族炭化水素、例えばペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサンなど、ハロゲン化脂肪族炭化水素、例えばジクロロメタン、トリクロロメタンなど、芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなど、ハロゲン化芳香族炭化水素、例えばクロロベンゼン、ジクロロベンゼンなど、第一、第二または第三アルコール類、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、クミルアルコール、イソアミルアルコール、ジエチレングリコールなど、ケトン類、例えばアセトン、2-ブタノン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトンなど、エーテル類、例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルト-ブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなど、エステル類、例えば酢酸メチル、酢酸エチルなど、ニトリル類、例えばアセトニトリル、ベンゾニトリルなど、カーボネート類、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネートなど、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンおよびテトラメチル尿素などである。また、上記溶媒の混合物も勿論使用可能である。

【0044】本発明に従って用いる触媒の製造では本分野の技術者に知られている方法を用いる。従って、浸漬、吸着、液侵、噴霧、含浸およびイオン交換により、白金と上記ハロゲン化物含有化合物が入っている溶液を本発明に従って用いる触媒支持体に付着させてもよい。また、白金と上記ハロゲン化物含有化合物を支持体に付着させる場合、塩基を用いることも可能である。考えられ得る塩基は、例えばNaOH、 $Li_2CO_3$ およびカリウムフェノレートなどである。望まれる何らかの順および同時の両方で、白金とハロゲン化物含有化合物を支持体に付着させることができる。

【0045】白金が入っている溶液を用いた浸漬で白金を付着させる場合、浸漬時間は、使用する白金化合物、使用する支持体の形状および間隙率、および溶媒に若干依存する。この時間は一般に数分から数時間の範囲であり、好適には0.01から30時間、特に好適には0.05から20時間、非常に特に好適には0.1から15時間である。

【0046】浸漬中、その混合物を攪拌してもよい。しかしながら、任意に使用する何らかの形状が攪拌機で損傷を受けないようにまた上記混合物を放置するか或はそれを振とうすることも有利であり得る。

【0047】浸漬後、例えば濾過、沈降または遠心分離などで支持触媒を分離することができる。ここでは、例えば蒸留などで過剰量の溶媒を除去してもよい。

【0048】浸漬後、その生じる支持触媒を好適には乾燥させる。空気中でか、真空中でか、或は気体流中で乾燥を進行させることができる。この支持触媒を気体流中

で乾燥させる場合に用いるに好適な気体は、例えば窒素、酸素、二酸化炭素または貴ガスなどに加えて、上記気体いずれかの所望混合物、好適には例えば空気である。好適には20から200℃、特に好適には40から180℃、非常に特に好適には60から150℃で乾燥を進行させる。

【0049】乾燥時間は、例えば使用する支持体の間隙率および使用する溶媒などに依存する。この時間は好適には0.5から50時間、特に好適には1から40時間、非常に特に好適には1から30時間の範囲である。

【0050】乾燥後、その乾燥させた支持触媒に焼成を受けさせてもよい。空気中か、真空中か、或は気体流中で焼成を進行させることができる。この支持触媒の焼成を気体流中で行う場合に用いるに好適な気体は、例えば窒素、酸素、二酸化炭素または貴ガスなどに加えて、上記気体いずれかの所望混合物、好適には例えば空気である。好適には100から800℃、特に好適には100から700℃、非常に特に好適には100から600℃で焼成を進行させる。

【0051】焼成時間は、好適には0.5から50時間、特に好適には1から40時間、非常に特に好適には1から30時間の範囲である。

【0052】この支持触媒は粉末形態か或は球形、円柱形、棒状、中空円柱形または環などの形状形態で使用可能であり、そしてこれらは例えば濾過、沈降または遠心分離などで反応混合物から分離可能である。

【0053】式(II)A)で表される化合物は、例えば、メチルビニルジクロロシランに通常の加水分解を受けさせた後その分別を行う方法などで入手可能である。

【0054】式(II)B)で表される化合物は、Organometallics 1994, 13, 2682に記述されているように、式(II)A)で表される化合物から出発してこれらをヒドリドシラン類、例えば $\text{HSiCl}_3$ 、 $\text{HSiCl}_2\text{Me}$ または $\text{HSiClMe}_2$ などでヒドロシリル化することを通して合成可能である。次に、上記反応生成物を更に例えばアルケニルマグネシウムハライド類などと反応させて化合物(II)B)を得る。同様な様式で、(II)B)を用いて出発して化合物(II)C)を得る。

【0055】更に、本発明は、縮合で架橋するオルガノポリシロキサン組成物における架橋剤としてそして表面被覆用組成物の製造または改質で本発明に従う多官能の環状オルガノシロキサン類を用いることも提供する。

【0056】以下に示す実施例を用いて本発明を例示するが、これに限定するものでない。

【0057】

【実施例】

前注釈：触媒調製を除く全反応を、窒素雰囲気または真空下、気体入り口、バブルカウンター(bubble

counter)を伴うジャケット付きのコイルコンデンサおよび機械的攪拌機を取り付けた多口フラスコから成る反応装置内で実施した。特に明記しない限り、使用する溶媒全部を使用前に通常の実験室方法で乾燥させ、そして窒素下、蒸留形態で用いる。市販遊離体、例えばクロロジメチルシランおよびシクロ(テトラ(メチルビニルシロキサン))などの場合、さらなる精製を行うことなくこれらを用いた。

【0058】Bruker AMX 500を用いて $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを記録した。

【0059】実施例1:

$\text{H}_2\text{PtCl}_6$ による活性炭粉末の表面改質(触媒I)  
二度蒸留した水300mLにNorit(商標)CN1活性炭[比表面積1400 $\text{m}^2/\text{g}$ で粒子サイズ75 $\mu\text{m}$ (10-20%)]を49.5g懸濁させた後、元素状金属として計算してPtを0.5g含有する $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 水溶液200mLと一緒にした。この混合物を10分間攪拌した後、この触媒をブフナー漏斗で濾別した。この湿っている粗生成物(153g)を0.1Pa下110℃で乾燥させた後、アルゴン下で貯蔵した。この得た触媒(触媒Cat I)はPtを触媒の1重量%の量で含有していた。

【0060】実施例2:

$\text{H}_2\text{PtCl}_6$ による活性炭形状物の表面改質(触媒I)  
金属として計算してPtを0.5g含有する $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 水溶液33.9mLに、Norit ROX(商標)0.8活性炭[比表面積1000 $\text{m}^2/\text{g}$ で平均粒子サイズ0.8mm]の押出し加工形状物を49.5g(114.6mL)浸漬した。この粗生成物を最初に110℃の窒素流中で乾燥させ、次に0.1Pa下110℃で乾燥させた後、窒素下で貯蔵した。この触媒はPtを1%含有していた。

【0061】実施例3:

$\text{H}_2\text{PtCl}_6$ による $\text{SiO}_2$ 粉末の表面改質(触媒II)  
金属として計算してPtを0.5g含有する $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 水溶液を132mL用いて比表面積が180 $\text{m}^2/\text{g}$ の $\text{SiO}_2$ (Merck 657(商標))(49.5g)を処理することでペースト状にした。この湿っている粗生成物を最初に110℃の乾燥キャビネット内で乾燥させ、次に0.1Pa下110℃で乾燥させた後、アルゴン下で貯蔵した。この触媒はPtを触媒の1重量%の量で含有していた。

【0062】実施例4:

$\text{H}_2\text{PtCl}_6$ による $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末の表面改質(触媒IV)  
金属として計算してPtを0.5g含有する $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 水溶液を40mL用いて比表面積が250 $\text{m}^2/\text{g}$ の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Rhodene-Poulenc, SPH



509 (商標) (49.5g) を処理することでペースト状にした。この湿っている粗生成物を最初に110℃の乾燥キャビネット内で乾燥させ、次に0.1 Pa下110℃で乾燥させた後、アルゴン下で貯蔵した。この触媒はPtを触媒の1重量%の量で含有していた。

#### 【0063】実施例5:

H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>によるTiO<sub>2</sub>粉末の表面改質(触媒V) 元素状金属として計算してPtを0.5g含有するH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>水溶液を70mL用いて比表面積が330m<sup>2</sup>/gのTiO<sub>2</sub>(バイエル(Bayer)PK5585 (商標) (49.5g) を処理することでペースト状にした。この湿っている粗生成物を最初に110℃の乾燥キャビネット内で乾燥させ、次に0.1 Pa下110℃で乾燥させた後、アルゴン下で貯蔵した。この触媒はPtを触媒の1重量%の量で含有していた。

#### 【0064】実施例6:

シクロ{SiO(CH<sub>3</sub>)[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]}<sub>4</sub>の合成 シクロ{SiO(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)}<sub>4</sub>が50g(145.2ミリモル)で触媒Cat 1が800mgの混合物を120mLのTHFに入れて攪拌しながらこれにクロロジメチルシランを69g(726.7ミリモル)加えた。この反応混合物を50℃に加熱して、この温度に2時間置いた後でも、熱の発生は全く観察されなかった。55から60℃で更に2時間後、この混合物を室温に冷却し、そして逆焼結フィルターを通して触媒を濾別した。この無色透明な濾液から揮発性成分を真空下で除去することで生成物を無色油状物として得、これの実験式はC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>であることを確認した。

#### 【0065】M=723.127g/モル

<sup>1</sup>H-NMR(CDCI<sub>3</sub>): δ=0.09ppm(s, 3H, O<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl); 0.39ppm(s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl); 0.51ppmおよび0.74ppm(m, 各場合とも2H, Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si)。

#### 【0066】実施例7:

シクロ{SiO(CH<sub>3</sub>)[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]}<sub>4</sub>の合成 87.4mL(63.6g; 628.3ミリモル)のトリエチルアミンと12.1mL(12.1g, 672.2ミリモル)の水と2850mLのt-ブチルメチルエーテルから成る混合物に、攪拌しながら1時間かけて、100mLのジエチルエーテルに入れた105g(145.5ミリモル)のシクロ{SiO(CH<sub>3</sub>)[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]}<sub>4</sub>を滴下した。滴下が終了した時点で、攪拌を更に1時間継続した後、塩酸トリエチルアミン沈澱物を濾別した。次に、ロータリーエバポレーターを用いて揮発性成分を真空下で除去し、油状残渣を少量のTHFに再溶解させた後、シリカゲルを通して濾過した。全ての揮発性成分を真空下で再び除去した時点で、生成物を粘性油状物として得た。

【0067】収量: 69.5g(理論値の74%に相

当)。

#### 【0068】実験式: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

M=649.346g/モル

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>): δ=0.06ppm(s, 9H, SiCH<sub>3</sub>); 0.42ppm(m, 4H, SiCH<sub>2</sub>); 5.27ppm(s, 1H, SiOH)。

#### 【0069】実施例8:

シクロ-[SiOMe((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>Cl)]<sub>4</sub>とエタノールの反応 実施例6で製造した化合物[OSiMe((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>Cl)]<sub>4</sub>, 72g(0.1モル)に、ゆっくりと攪拌しながら1時間かけて、エタノールを36g入れた。添加が終了した時点で、この混合物を250ミリバールの圧力で1時間還流させた。次に、この試験物を100℃/250ミリバールに条件付けした後、中和した。この混合物を室温で1時間攪拌し、沈澱物を濾別した後、100℃/20ミリバールに条件付けした。この生成物は無色液体の形態を取った。

【0070】収量: 71.5g(理論値の94.4%に相当)。

#### 【0071】分子量: 760g/モル

粘度η(23℃)=240mPa·s(25℃); 密度ρ(23℃)=0.960g/cm<sup>3</sup>

#### 実施例9

シクロ-[SiOMe[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>(OMe)]]<sub>4</sub>の合成 攪拌機と内部冷却装置を取り付けた1リットルのフラスコに、実施例6に記述した如く製造したシクロ-[SiOMe(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>Cl)]<sub>4</sub>を100gおよびt-ブチルメチルエーテルを200g入れた。この攪拌している溶液に1時間25分間かけてメタノールを40g加えた。この添加過程が終了した後、250ミリバールの圧力で40℃の温度で攪拌を30分間継続した。この混合物を室温に冷却した。この混合物が試験でアルカリ性を示すまで、上記溶液にアンモニアガスを大気圧下でバブリングした。NH<sub>4</sub>Cl沈澱物を濾別した後、その濾液を減圧下で温度が80℃になるまで蒸留した。

【0072】収量: 92g(48mPa·sの粘度を示す透明な液体)。

#### 【0073】C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

M=704グラムモル<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR(CDCI<sub>3</sub>): δ=0.09ppm(s, 9H, OSiCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>); δ=0.42ppm(m, 4H, OSiCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)); δ=3.4ppm(m, 3H, OSiCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>))。

#### 【0074】実施例10:

シクロ-[SiOMe((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OMe)Me<sub>3</sub>)]<sub>4</sub>を用いた有機-無機ハイブリッド材料の形成および被膜としての使用

4.25g(6.02ミリモル)のシクロ-[SiOMe((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OMe)Me<sub>3</sub>)]<sub>4</sub>, 7.5g(8.1mL; 36.1ミ

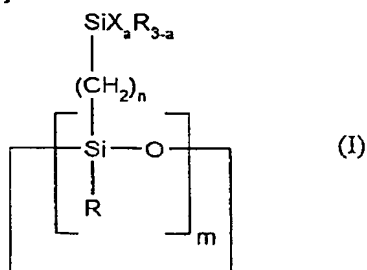
リモル) のテトラエチルオルトシリケート、10 mL のエタノールおよび1.5 g の0.1 N HCl を混合した後、20 時間攪拌した。次に、フィルム流し込み用フレームを用いて、無色透明なコーティング溶液をガラスプレート上に流し込んだ(湿った状態のフィルム厚120 μm)。この被膜を室温で約10 分間乾燥させた後、160 °C のオーブン内で15 分間硬化させた。室温に冷却した後、亀裂がなくて均質で透明なフィルムが得られた。

【0075】本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0076】1. 式(I)

【0077】

【化12】



【0078】[式中、 $m=3-6$ 、 $n=2-10$ 、 $R=C_1-C_8$ アルキルまたは $C_6-C_{14}$ アリール、ここで、各nおよび各Rは分子内で他の各nまたはRと同じか或は異なっているとしてもよく、そして残りの残基が下記の意味を有する：

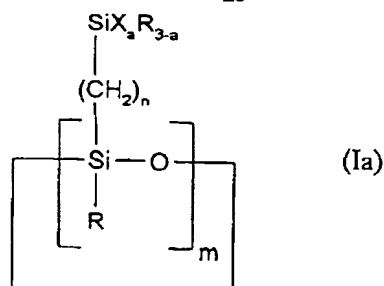
A)  $X=\text{ハロゲン}$ で $a=1-3$ であるか、或は $X=\text{OR}'$ または $\text{OH}$ で $a=1-2$ であり、そして $R'$ が $C_1-C_8$ アルキルの意味を有するか、或は  
B)  $X=[(\text{CH}_2)_n\text{SiY}_b\text{R}_{3-b}]$ 、 $a=1-3$ および $b=1-3$ 、そして $Y=\text{ハロゲン}$ 、 $\text{OR}'$ または $\text{OH}$ であり、そして $R'$ が $C_1-C_8$ アルキルの意味を有するか、或は  
C)  $X=[(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_{3-b}[(\text{CH}_2)_n\text{SiY}_c\text{R}_{3-c}]]$ 、 $a=1-3$ および $b=1-3$ および $c=1-3$ 、そして $Y=\text{ハロゲン}$ 、 $\text{OR}'$ または $\text{OH}$ であり、そして $R'$ が $C_1-C_8$ アルキルの意味を有する]で表される多官能の環状オルガノシロキサン類。

【0079】2.  $n=2$ 、 $m=4$ 、 $X=\text{OH}$ または $\text{OR}'$ 、 $R'=\text{メチル}$ または $\text{エチル}$ 、そして $a=1$ である第1項記載の多官能の環状オルガノシロキサン類。

【0080】3. 式(Ia)

【0081】

【化13】



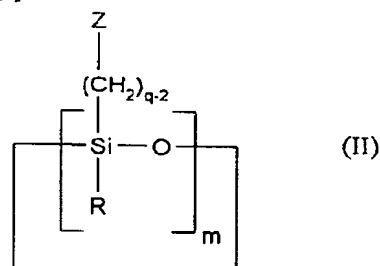
【0082】[式中、 $m=3-6$ 、 $n=2-10$ 、 $R=C_1-C_8$ アルキルまたは $C_6-C_{14}$ アリール、ここで、個々の各a、nおよびRは分子内で他の個々の各a、nおよびRと同じか或は異なっているとしてもよく、そして残りの残基が下記の意味を有する：

A)  $X=\text{ハロゲン}$ または $\text{OR}'$ であり、そして $R'$ が $C_1-C_8$ アルキルの意味を有するか、或は  
B)  $X=[(\text{CH}_2)_n\text{SiY}_b\text{R}_{3-b}]$ で $b=1-3$ 、 $Y=\text{ハロゲン}$ または $\text{OR}'$ であり、ここで、 $R'=C_1-C_8$ アルキルであるか、或は

C)  $X=[(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_{3-b}[(\text{CH}_2)_n\text{SiY}_c\text{R}_{3-c}]]$ で $b=1-3$ 、 $Y=\text{ハロゲン}$ または $\text{OR}'$ であり、ここで、 $R'=C_1-C_8$ アルキルである]で表される多官能の環状オルガノシロキサン類を製造する方法であって、式(I)

【0083】

【化14】



【0084】[式中、 $m=3-6$ 、 $R=C_1-C_8$ アルキルまたは $C_6-C_{14}$ アリール、ここで、個々の各Rは分子内で他の個々の各Rと同じか或は異なっているとしてもよく、そして残りの残基が下記の意味を有する：

A)  $Z=C_2H_5$ で $q=2-10$ であるか、或は  
B)  $Z=\text{SiR}_{3-e}(\text{C}_6\text{H}_5)_{e-1}$ で $e=1-3$ および $n=2-10$ 、ここで、個々の各eは分子内で他の個々の各eと同じか或は異なっているとしてもよく、そして $q=4-12$ であるか、或は

C)  $Z=\text{SiR}_{3-e}[(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_{3-e}(\text{C}_6\text{H}_5)_{e-1}]_e$ で $e=1-3$ 、ここで、個々の各eは分子内で他の個々の各eと同じか或は異なっているとしてもよく、 $q=4-12$ 、および $n=2-10$ ある]で表される環状オルガノシロキサン類と式(III)

19

 $\text{HSiT}_f\text{R}_{3-f}$ 

(I I I)

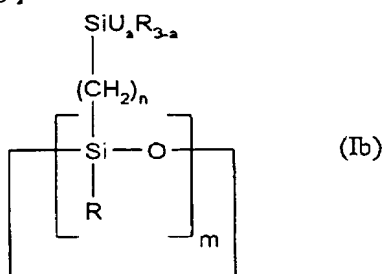
〔式中、 $f = 1 - 3$ 、 $T = \text{ハロゲン}$ または $\text{OR}'$ 、そして $\text{R}' = \text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキルまたは $\text{C}_6 - \text{C}_{14}$ アリール、ここで、個々の各 $\text{R}'$ は他の個々の各 $\text{R}'$ と同じか或は異なっているもよい〕で表されるヒドリドシラン類を不均一触媒の存在下で反応させることによる方法。

【0085】4. 該環状オルガノシロキサンとしてシクロ(テトラ(メチルビニルシロキサン))を用いそして該ヒドリドシランとして $\text{HSiCl}_3$ 、 $\text{HSiCl}_2\text{Me}$ または $\text{HSiClMe}_2$ を用いる第3項記載の方法。

【0086】5. 式(I b)

【0087】

【化15】



【0088】〔式中、 $m = 3 - 6$ 、 $a = 1 - 3$ 、 $n = 2 - 10$ 、 $\text{R} = \text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキルまたは $\text{C}_6 - \text{C}_{14}$ アリール、ここで、個々の各 $a$ 、 $n$ および $\text{R}$ は分子内で他の個々の各 $a$ 、 $n$ および $\text{R}$ と同じか或は異なっているもよく、そして残りの残基が下記の意味を有する：

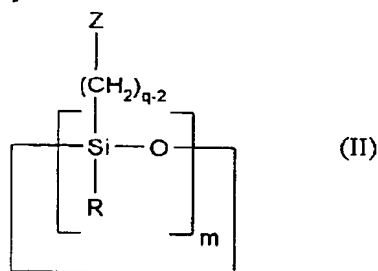
A)  $\text{U} = \text{OR}'$  または  $\text{OH}$  で  $\text{R}' = \text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキルであるか、或は

B)  $\text{U} = [(\text{CH}_2)_n \text{SiY}_g \text{R}_{3-g}]_g$  で  $g = 1 - 3$ 、そして  $\text{Y} = \text{O}$ 、 $\text{R}'$  または  $\text{OH}$  で  $\text{R}' = \text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキルであるか、或は

C)  $\text{U} = [(\text{CH}_2)_n \text{SiR}_{3-g} [(\text{CH}_2)_h \text{SiY}_h \text{R}_{3-h}]_h]_g$  で  $h = 1 - 3$ 、 $g = 1 - 3$   $\text{Y} = \text{OR}'$  または  $\text{OH}$  で  $\text{R}' = \text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキルである〕で表される多官能の環状オルガノシロキサン類を製造する方法であって、式(I I)

【0089】

【化16】



20

【0090】〔式中、 $m = 3 - 6$ 、 $\text{R} = \text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキルまたは $\text{C}_6 - \text{C}_{14}$ アリール、ここで、個々の各 $\text{R}$ は分子内で他の個々の各 $\text{R}$ と同じか或は異なっているもよく、そして残りの残基が下記の意味を有する：

A)  $\text{Z} = \text{C}_2\text{H}_5$  で  $q = 2 - 10$  であるか、或は

B)  $\text{Z} = \text{SiR}_{3-b} (\text{C}_6\text{H}_{n-1})_b$  で  $b = 1 - 3$ 、ここで、個々の各 $b$ は分子内で他の個々の各 $b$ と同じか或は異なっているもよく、 $q = 4 - 12$  および  $n = 2 - 10$  であるか、或は

10 C)  $\text{Z} = \text{SiR}_{3-b} [(\text{CH}_2)_n \text{SiR}_{3-b} (\text{C}_6\text{H}_{n-1})_b]_b$  で  $b = 1 - 3$ 、ここで、個々の各 $b$ は分子内で他の個々の各 $b$ と同じか或は異なっているもよく、 $q = 4 - 12$ 、および  $n = 2 - 10$  である〕で表される環状オルガノシロキサン類と式(I I I)

 $\text{HSiT}_f\text{R}_{3-f}$  (III)

〔式中、 $f = 1 - 3$ 、 $T = \text{ハロゲン}$ 〕で表されるヒドリドシラン類を不均一触媒の存在下で反応させた後、水を用いて加水分解を受けさせるか或はアルコールを用いてアルコール分解を受けさせる方法。

20 【0091】6. 該不均一触媒が、触媒活性成分としての白金または白金化合物を支持体材料としての炭素に支持させた触媒である第3項記載の方法。

【0092】7. 該不均一触媒として活性炭に支持させたヘキサクロロ白金酸を用いる第3項記載の方法。

【0093】8. 該反応を溶媒中で不連続的に進行させる第3項記載の方法。

【0094】9. オルガノポリシロキサン組成物を縮合で架橋させる方法であって、第1項の環状オルガノシロキサンを架橋剤として用いて上記オルガノポリシロキサン組成物を架橋させることを含む方法。

【0095】10. 式(I)で表される多官能の環状オルガノシロキサンであって、上記オルガノシロキサンがシクロ- $\{\text{SiO}(\text{CH}_3)[(\text{CH}_2)_2 \text{Si}(\text{OEt})_2 (\text{CH}_3)_2]\}_4$ 、シクロ- $\{\text{SiO}(\text{CH}_3)[(\text{CH}_2)_2 \text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2]\}_4$ 、またはシクロ- $\{\text{OSi}(\text{CH}_3)[(\text{CH}_2)_2 \text{Si}(\text{OMe})(\text{CH}_3)_2]\}_4$ である多官能の環状オルガノシロキサン。

40

フロントページの続き

(72)発明者 マルクス・メヒテル  
ドイツ50937ケルン・ベレンラターシュト  
ラーセ183